

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-188479

(43)Date of publication of application : 27.07.1989

---

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 35/58

---

(21)Application number : 63-012299

(71)Applicant : NKK CORP

(22)Date of filing : 22.01.1988

(72)Inventor : KATO YOSHINORI

NISHIO HIROAKI

YABUTA KAZUYA

NAKAGAWA KEIICHI

---

### (54) PRODUCTION OF SILICON NITRIDE POROUS BODY

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To produce a silicon nitride porous body which has high gas permeability and mechanical strength and is suitable for a solid target by mixing silicon powder of a specific grain size and silicon nitride of a specific grain size distribution at a specific ratio and molding the mixture, then subjecting the molding to a nitriding treatment.

**CONSTITUTION:** 10W75wt.% silicon powder of  $\leq 40\mu\text{m}$  average grain size and the balance silicon nitride of 44W149 $\mu\text{m}$  average grain size are mixed. After this mixture is molded, the mixture is subjected to the nitriding treatment. The silicon powder of  $\leq 40\mu\text{m}$  average grain size is otherwise molded and the molding is subjected to reaction sintering in a nitrogen atmosphere. The reaction ratio of the silicon powder is adjusted to 5W50%. The silicon nitride porous body which has the good gas permeability and the excellent mechanical strength and is suitable for a solid target for cyclotrons is thereby obtd.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

*[Date of sending the examiner's decision of rejection]*

*[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]*

*[Date of final disposal for application]*

*[Patent number]*

*[Date of registration]*

*[Number of appeal against examiner's decision of rejection]*

*[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]*

*[Date of extinction of right]*

[MENU](#)

[SEARCH](#)

[INDEX](#)

[JAPANESE](#)

1 / 1

**Partial English Translation of  
JP No. 1-188479A**

[Page 421, left column, lines 4-9]

**2. CLAIMS**

- 1) A method for producing silicon nitride porous body characterized by:  
mixing 10 wt to 75 wt% silicon powder having average grain size of 40  $\mu\text{m}$  or less and the balance having average grain size of 44  $\mu\text{m}$  to 149  $\mu\text{m}$  as silicon nitride powder;  
molding the mixture; and  
thereafter, subjecting the mixture to a nitriding treatment.

[Page 422, upper right column, line 12 to lower left column, line 12]

**First Test**

Since it was considered that molding pressure greatly affects permeability, a test for this was conducted. External weight 10% of 10% PVA (Polyvinyl Alcohol) aqueous solution was added to silicon powder having average grain size of 30  $\mu\text{m}$ , these were mixed in a mortar, and the mixture was press molded to be in a disc shape of 30 mm(diameter)  $\times$  5 mm(height), thereby forming sample for a target of proton radiation. In this test, so as to study effect by molding pressure, samples having various molding pressures ranging from 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  to 1000  $\text{kg}/\text{cm}^2$  were prepared. When molding pressure was 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  or less, strength of the sample was weak and it was hard to deal with the sample. These samples were adequately nitrided in a nitriding furnace, silicon in the samples was almost completely changed into silicon nitride, and then silicon nitride was shaped to be 24 mm(diameter)  $\times$  3 mm(height). Test on permeability was conducted, and thus the result shown in Fig. 1 was obtained. According to the result, it is difficult to maintain a target airflow quantity 150 ml/min by molding pressure. However, the test determined that the molding pressure at the sample preparation was appropriately 100  $\text{kg}/\text{cm}^2$  to 400  $\text{kg}/\text{cm}^2$  in terms of dealing or permeability. The following tests were conducted with the molding pressure setting at 200  $\text{kg}/\text{cm}^2$ .

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-188479

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 38/00  
35/58

識別記号

3 0 4  
1 0 2

庁内整理番号

Z-8618-4G  
V-7412-4G  
Q-7412-4G

⑭ 公開 平成1年(1989)7月27日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 窒化珪素質多孔体の製造法

⑯ 特 願 昭63-12299

⑰ 出 願 昭63(1988)1月22日

⑱ 発 明 者	加 藤	昌 憲	東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	西 尾	浩 明	東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	藪 田	和 哉	東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑱ 発 明 者	中 川	恵 一	東京都千代田区丸ノ内1丁目1番2号 日本鋼管株式会社内
⑲ 出 願 人	日本鋼管株式会社		東京都千代田区丸の内1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

窒化珪素質多孔体の製造法

2. 特許請求の範囲

1) 平均粒径 $40\mu\text{m}$ 以下の珪素粉末を10wt乃至75wt%と、残部を平均粒径 $44\mu\text{m}$ 乃至 $149\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末として混合し、これを成形した後、窒化処理することを特徴とする窒化珪素質多孔体の製造法。

2) 平均粒径 $40\mu\text{m}$ 以下の珪素粉末を成形後、窒素雰囲気中の反応焼結工程において、珪素粉末の反応比率を5%乃至50%とすることを特徴とする窒化珪素質多孔体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明はサイクロترونからのプロトンを $^{15}\text{N}$ に当て、放射性同位元素である $^{15}\text{O}$ を得るた

め、窒化珪素質多孔体の固体ターゲットを製造する方法に関するものである。

[従来技術とその課題]

従来の珪素をもとに窒素雰囲気中で反応焼結された窒化珪素材にあっては高強度化、緻密化を目的に種々の開発がなされているが、本発明のように積極的に多孔質の焼結体を製造しようとする発明は見あたらない。サイクロترونからのプロトンを $^{15}\text{N}$ に当て、各種トレーサとして用いられる放射性同位元素 $^{15}\text{O}$ を得るため、従来は窒素ガスをターゲットとしているが天然の窒素ガスは $^{15}\text{N}$ の割合が低いので、これを濃縮したものをを用いているが、この濃縮ガスは高価なものである。

そこで $^{15}\text{N}$ ガスを反応させていて $^{15}\text{N}$ を含む窒化珪素固体ターゲットを用い、 $^{15}\text{N}$ ガスの利用率を改善することができる。この固体ターゲットの性質として、要求されていることは①上記プロトンと $^{15}\text{N}$ との核反応により得られた $^{15}\text{O}$ を回収するのに、前記固体ターゲットにキャリアガスを通過させるので、通気性が必要で、②機器への取

り付けのため、一定の加工性、強度が必要である。

①については圧力損失が $0.5\text{kg/cm}^2$ において、ターゲット寸法 $24\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ として圧縮空気で約 $150\text{ml/min}$ 以上（実使用において、ヘリウムで約 $250\text{ml/min}$ 以上が必要である。）が要求されている。また、②については具体的な数値は確定されていないが、すくなくとも、機械加工に耐え、通常の取り扱いに耐えることが必要である。

本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、通気性及び機械強度ともに上記ターゲットに要求される性質を満足する窒化珪素質多孔体の製造法を提供しようとするものである。

〔課題を解決するための手段〕

第1の発明は窒化珪素質多孔体の製造法において、平均粒径 $40\mu\text{m}$ 以下の珪素粉末を $44\text{wt}\%$ 乃至 $75\text{wt}\%$ と、残部を平均粒径 $44\mu\text{m}$ 乃至 $149\mu\text{m}$ の窒化珪素粉末として混合し、これを成形した後、窒化処理することを特徴とする。

第2の発明は窒化珪素質多孔体の製造法におい

$1000\text{kg/cm}^2$ の間で変えた試料を用意した。成形圧力を $100\text{kg/cm}^2$ 以下とすると試料の強度が弱く、その取り扱いが困難である。これらの試料を窒化炉で十分窒化させ、試料中の珪素を略完全に窒化珪素とした後、 $24\text{mm}\phi \times 3\text{mm}$ に加工し通気性の試験を行った結果、第1図を得た。この結果によれば成形圧力によって目標通気量 $150\text{ml/min}$ を確保することは困難である。しかしながら、この試験により試料作成の成形圧力はその取り扱いまたは通気性の問題から、 $100\text{kg/cm}^2$ 乃至 $400\text{kg/cm}^2$ が適当であると判断され、以下の試験においてはこれを $200\text{kg/cm}^2$ に統一して行った。

#### 第2の試験

原料となる珪素の純度及び粒度の影響を検討するために行ったもので、用意した試料は第1表の通りである。その他の試料作成の条件は第1の試験の通りである。この表に示されているように、原料の粒度が $40\mu\text{m}$ 以上では窒化処理によって試料が堅強し、その機械的強度は実用に耐えない。不純物の通気量におよぼす影響は試料No.2、6、

て、平均粒径 $40\mu\text{m}$ 以下の珪素粉末を成形後、窒素雰囲気中の反応焼結工程において、珪素粉末の反応比率を $5\%$ 乃至 $50\%$ とすることを特徴とする。

#### 〔実施例〕

本発明の窒素多孔体の製造方法は新規性、進歩性の高いもので、従来技術に見るべきものがなく、前記窒素多孔体の評価法を含めて数多くの試験を繰り返しながら、新しい知見を得て完成されたものである。以下に本発明の構成と数値限定の理由について、第1乃至第6の試験により詳細に説明する。

#### 第1の試験

成形圧力は通気性に大きな影響を及ぼすものと考えられたので、これに関する試験を行った。平均粒径 $30\mu\text{m}$ の珪素粉末に $10\%$  PVA (Polyvinyl Alcohol) 水溶液を外部重量 $10\%$ 加え、これを乳鉢で混合したものを、プレス成形により $30\text{mm}\phi \times 5\text{mm}$ のディスク状として、プロトン照射のターゲット用試料とした。このとき成形圧力の影響を検討するため、成形圧力を $100\text{kg/cm}^2$ から

$7$ から小さいものと判断された。また、原料の粒度については粒径の小さいものほど通気量が少なくなる傾向が見られるが、大きな差はなく、何れも通気量は $150\text{ml/min}$ 未満である。この試験により原料の調整だけでは満足すべき通気量は得られないものと判断された。この他の試験について原料とした珪素は標準として第1表のNo.1の試料に統一してある。

第1表

No	原 料				製 品		
	平均粒径 μm	不純物組成[wt%]			窒化率	状況	通気量 ml/min
		Fe	Al	Ca	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> [wt%]		
1	30	0.25	0.08	0.04	99	異常なし	52.0
2	10	0.23	0.07	0.04	99	"	31.2
3	5	0.27	0.09	0.03	99	"	17.9
4	60	0.22	0.08	0.04	70	膨張	測定不能
5	100	0.20	0.07	0.05	60	"	"
6	10	100	30	20	97	異常なし	37.9
7	10	0.47	0.10	0.07	99	"	25.5

#### 第3の試験

試料作成の際に使用されるバインダーであるPVAと造粒の影響を調べたもので、原料の混合、造粒の方法は第2表に示した通りである。この他

の試料作成法は上記第1の試験の場合と同様である。第2表の混合比は原料の珪素粉末に対する外部比である。この表で試料No.1乃至4ではバインダーの混合条件を検討し、試料No.5,6では珪素粉末とPVA水溶液を乳鉢混合した後、325mesh篩上で造粒した条件を検討したものである。第2表に示されているように、バインダー条件によっては通気量は殆ど変化しないことが明らかとなった。

第2表

No.	PVA水溶液		原料調製	通気量 ml/min
	PV濃度[WT%]	混合比[WT%]		
1	10	10	乳鉢混合	52.0
2	10	20	"	31.5
3	5	10	"	44.1
4	5	20	"	20.2
5	5	10	篩上造粒	19.8
6	5	20	"	31.5

## 第4の試験

この試験は窒化率について検討したもので、試料の作成方法は第1の試験と同様である。試料を窒化炉に装入して窒化処理を行い、目標の窒化率になったところで冷却し、反応を停止させたもの

の効果は少ないので、窒化珪素配合比は25%乃至90%が好ましい範囲である。

第3表

原料配合比		通気量 [ml/min]
窒化珪素[WT%]	珪素[WT%]	
10	90	125
25	75	305
50	50	593
75	25	1668
90	10	加工不良

## 第6の試験

この試験は前記第5の試験と同様に、原料中に予め窒化珪素を配合するものであるが、この窒化珪素粉末の粒度の影響を検討したものである。平均粒径 $30\mu\text{m}$ の珪素粉末に各種粒度の窒化珪素を50wt%混合し、第5の試験と同様に試料作成を行い、通気量の測定を行った。この結果を第4表に示す。この表で、No.6は窒化処理過程で珪素の窒化率を20%とし、したがって処理後の窒化珪素の割合はこの表に示されるように60wt%になる例を示したものである。

この表に示されているように原料として配合す

で、その結果を第2図に示してある。この図に示されているように、窒化率50%以下で $200\text{ml/min}$ 以上の優れた通気率となっているが、窒化率2.5%以下では窒化は内部まで進まず、機械的強度が不足して所定形状のディスクに加工することが困難である。この結果で明らかにされたように、原料珪素が反応して生成した窒化珪素が重量で5%乃至50%であることが望ましい。

## 第5の試験

この試験は原料中に予め粒度 $74\mu\text{m}\sim 149\mu\text{m}$ の窒化珪素を配合したものについて行ったものである。この配合率は第3表に示す通りで、その他の試料作成条件は第1の試験の場合と同様である。この試料を窒化炉で窒化処理し、研削加工後、通気率を測定した結果を第3表に示してある。窒化処理後の試料は略100%の窒化率となっている。

第3表の結果から窒化珪素配合比が増加するほど通気量が増加するが、窒化珪素配合比が90wt%以上では焼結体の加工時に割れが発生する。また、窒化珪素配合比が25%以下では窒化珪素配合

る窒化珪素は $44\mu\text{m}$ 以上で、かつ粒度分布が狭い方が通気量は良好である。しかしながら、 $149\mu\text{m}$ 以上の粗粒を多量に混合した場合は加工性が著しく劣化し、研削が困難である。したがって、原料として配合する窒化珪素の平均粒径は $44\mu\text{m}$ 乃至 $149\mu\text{m}$ であることが好ましい。

また、第4の試験において示した珪素の窒化率を制御して良好な通気率を得ることは、本試験のように窒化珪素を配合した場合についても有効であることは第4表のNo6の試料に関する試験から明らかである。

第4表

No.	原料中窒化珪素 粒度 $[\mu\text{m}]$	窒化珪素 製品中[wt%]	通気量 [ml/min]
1	— 44	99	88
2	— 149	"	284
3	4 ~ 74	"	562
4	74 ~ 149	"	593
5	149 ~ 300	"	—
6	44 ~ 74	60	652

以上第1乃至第6の試験により、窒化珪素または珪素の多孔体は本発明においてはサイクロトロ

ン用の固体ターゲットの使用条件によって評価し、この使用条件を満足する製品を作成することが出来たが、本発明による多孔体は通気性が要求されるこの他の用途に対しても十分応用が可能である。又、本発明の効果を応用し、窒化珪素を主成分とした例えば、サイアロンまたは複合化合物系の窒化珪素材への応用、または繊維強化材、分散強化材へも応用可能である。

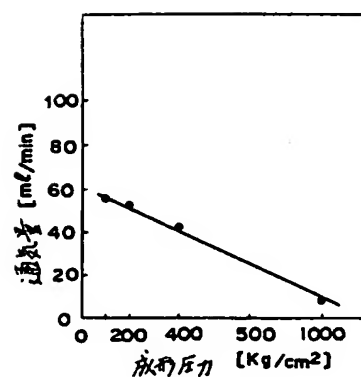
〔発明の効果〕

本発明によれば原料である珪素の窒化率を制御し、または予め窒化珪素を原料中に配合するので、機械的強度、通気性ともに十分である窒化珪素質多孔体を得ることが出来る。

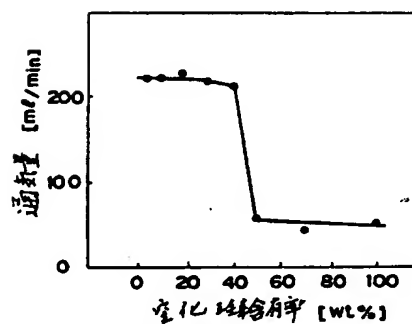
4. 図面の簡単な説明

第1図は成形圧力と通気量との関係を表すグラフ図、第2図は窒化珪素含有率と通気量との関係を表すグラフ図である。

出願人 日本鋼管株式会社



第1図



第2図